

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 20 655 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 04 B 35/52
C 04 B 35/577
C 04 B 35/532

②1 Aktenzeichen: 100 20 655.7
②2 Anmeldetag: 27. 4. 2000
④3 Offenlegungstag: 8. 11. 2001

DE 100 20 655 A 1

⑦1 Anmelder:
Freundorfer Fensterbau, 94327 Bogen, DE

⑦4 Vertreter:
Kuhnen & Wacker Patentanwaltsgesellschaft mbH,
85354 Freising

⑦2 Erfinder:
Freundorfer, Rudolf, 94327 Bogen, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 198 23 507 A1
DE 44 00 131 A1
DE 41 36 880 A1
DE 31 16 768 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Keramischer Werkstoff

⑤7 Es wird ein keramischer Werkstoff beschrieben, der
enthält:
10 bis 70 Vol.-% C+SiC
Rest Silicium auf 100 Vol.-%,
sowie ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen
Werkstoffes mit den Verfahrensstufen:
(4) ein verkohlbarer Stoff wird unter nicht oxidierenden
Bedingungen verkocht;
(5) der nach Stufe (1) ausgebildete Körper wird oberhalb
des Schmelzpunktes des Siliciums mit Silicium infiltriert
und auf Raumtemperatur abgekühlt;
(6) der nach Stufe (2) erhaltene Körper wird dann einer
üblichen mechanischen Nachbearbeitung zur endgülti-
gen Formgebung unterworfen.

DE 100 20 655 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen neuartigen keramischen Werkstoff, der in außerordentlich günstiger Weise die Eigenschaften verschiedener Werkstoffe, wie z. B. die Zähigkeit, von z. B. Holz, von verschiedenen Keramiken usw., auf einzigartige und überraschende Weise verbindet.

[0002] Werkstoffe werden durch ihre Festkörpereigenschaften charakterisiert, die je nach der Art des Aufbaus des Werkstoffmaterials die verschiedensten physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften aufweisen können. Von ihrer chemischen und physikalischen Beschaffenheit her können sie eine weiten Eigenschaftsbereich umfassen, ausgehend von dem reiner Metalle bis zu dem von natürlichen und synthetischen Produkten, wie z. B. synthetischen Polymeren, Holz, Cellulose usw.

[0003] Die Auswahl der entsprechenden Werkstoffe richtet sich nach der beabsichtigten Anwendung; dabei ist es aber sehr oft erwünscht und je nach Anwendungszweck auch erforderlich, Werkstoffe bereitzustellen, die eine Kombination von Eigenschaften einzelner Werkstoffe aufweisen.

[0004] Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung ist es, einen Werkstoff bereitzustellen, der eine derartige gewünschte Kombination von Eigenschaften aufweist, insbesondere im Hinblick auf eine gute Verarbeitbarkeit (Formgebung), Abriebfestigkeit, mechanische Festigkeit, Zähigkeit (Duktilität) und Formstabilität, chemische Beständigkeit uns insbesondere zur Verwendung in einem weiten Applikationsbereich.

[0005] Diese Aufgabenstellung wird mit einem neuen keramischen Werkstoff gelöst, der im wesentlichen aus den Komponenten Kohlenstoff oder Kohlenstoffvorprodukten, Silicium und/oder Siliciumcarbid (SiC , SiSiC) hergestellt wird und daraus besteht. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß ein derartiger keramischer Werkstoff nach einem bestimmten Verfahren erhältlich ist, nach dem man die Ausgangsstoffe Kohlenstoff/Kohlenstoffvorprodukte, wie z. B. Holz oder Holzwerkstoffe, sowie gegebenenfalls natürliche oder künstliche kohlenstoffhaltige makromolekulare Stoffe, auf bestimmte Weise mit Silicium-Ausgangsstoffen (wie z. B. durch Metallothemie (dazu ist auch ein Zusatz von Quarz, Sand und ähnlichen Produkten in bestimmten Mengen möglich) erhaltene, als hochreines Ferrosilicium vorliegende und insbesondere als Silicium mit einer Reinheit von $> 99\%$ vorliegendes Silicium) auf bestimmte Weise verarbeitet.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung eines Keramikwerkstoffes, der die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

- (1) eine aus zumindest teilweiser Verkohlung eines holzartigen Stoffes hergestellte Holzkohle oder ein verkohlbarer Stoff wird unter Luftabschluß unter nicht-oxidierenden Bedingungen bei einer geeigneten Temperatur verkohlt;
- (2) das nach Stufe (1) gebildete Produkt wird oberhalb des Schmelzpunktes des Siliciums unter nicht oxidierenden (inerten Bedingungen) mit verflüssigtem Silicium infiltriert und auf Raumtemperatur abgekühlt; und
- (3) das nach Stufe (2) gebildete Produkt wird dann einer mechanischen Nachbearbeitung unterworfen.

[0007] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch das nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältliche Produkt (Werkstoff).

[0008] Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß nach

stoff mit einer hervorragenden Kombination von Eigenschaften verwendet werden kann. Derartige Eigenschaften sind, ohne darauf beschränkt zu sein, die folgenden:

[0009] Es werden erhalten: eine hohe Abriebfestigkeit; eine hohe Schlagfestigkeit, Zähigkeit und Bruchsicherheit (hervorragende Beständigkeit im Izod-Test auf Kerbschlagfestigkeit; eine hohe Temperaturbeständigkeit bis ca. 1380°C ; eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber Oxidation, Säuren und anderen nicht-alkalischen korrodierenden Einwirkungen; eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen, insbesondere eine hohe Beständigkeit gegenüber schädlichen Einflüssen in industriellen und kommunalen Umgebungen; ein geringer elektrischer Widerstand (dotierungsgabhängig), eine praktisch vernachlässigbare statische Aufladung, was den Werkstoff insbesondere in Umgebungen, die leicht entzündliche Gase oder Gasgemische enthalten, brauchbar macht; eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit; eine praktisch porenfreie Struktur und damit hervorragende Gasdichteigenschaften; eine sehr hohe Härte; eine sehr hohe Formstabilität; ein geringer Schrumpf und eine geringe Wärmedehnung; und dessen Kombinationen durch Variation der Verhältnisse der Ausgangsmaterialien schwerpunktmäßig in die eine oder andere Richtung zu steuern sind.

[0010] Aufgrund seiner Herstellung und seines durch diese Herstellung verbundenen Aufbaus vereinigt der erfindungsgemäß hergestellte Werkstoff z. B. die Grundeigenschaften des Holzes (die dem Holz inhärente Porenstruktur) mit denen herkömmlicher keramischer Werkstoffe, d. h. die im Zusammenhang mit dem Werkstoff Holz gewünschte Elastizität, Sprödigkeit, Zähigkeit, Zugfestigkeit, Druckfestigkeit, usw. können mit den Eigenschaften herkömmlicher Keramiken kombiniert werden. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen keramischen Werkstoffes ist auch seine kostengünstige Herstellung: Der erfindungsgemäße Werkstoff ist z. B. wesentlich kostengünstiger und außerdem auch nach einem einfacheren Verfahren als z. B., bei vergleichbaren Eigenschaften, aus kohlefaserverstärkten Verbundkörpern, herstellbar, und außerdem mit bereits bekannten und üblichen Maschinen und Anlagen herstellbar und bearbeitbar.

[0011] Unter teilweise verkohlbaren und verkohlbaren Stoffen, wie sie im Verfahrensschritt 1 verwendet werden, werden erfindungsgemäß insbesondere verstanden: Holz, zur Stabilisierung der Zellstruktur vergütetes Holz, holzartige Produkte, sowie holzähnliche nachwachsende Rohstoffe, z. B. Bambus, Hanf, Baumwolle, Naturfasern oder Derivate solcher Stoffe, wie, z. B. teilweise oder ganz verkohlte Produkte, natürliche und synthetische Kohlenstofffasern verstanden; das Holz und die holzartigen Produkte werden vorzugsweise möglichst trocken (also mit einer Holzfeuchtigkeit in der Nähe des Darrpunkts oder am Darrpunkt). Als Silicium wird vorzugsweise ein Silicium mit einem Reinheitsgrad von mindestens 95% , und vorzugsweise von 99% eingesetzt; das Silicium ist im Handel erhältlich, z. B. in entsprechender Granulatform, in der es leicht apparativ gehandhabt und mit den üblichen Vorrichtungen geschmolzen und mit dem verkohlten Produkt gemischt werden kann.

[0012] Die Verkohlung (Verkokung) und Mischung mit dem flüssigen Silicium erfolgt auf an sich übliche Weise und unter Verwendung der dafür üblichen Vorrichtungen und Gerätschaften, weshalb darauf nicht ausführlich Bezug genommen zu werden braucht.

[0013] Zwischen der Verfahrensstufe (1) und der Verfahrensstufe (2) können gegebenenfalls weitere Verfahrensstufen eingeschaltet werden.

das aus Stufe (1) erhaltene verkockte Produkt mit einer natürlichen oder synthetischen makromolekularen Verbindung getränkt (imprägniert).

[0014] Als natürliche oder synthetische kohlenstoffhaltige makromolekulare Verbindungen sind erfindungsgemäß insbesondere geeignet: lösliche oder schmelzbare synthetische Polymere und Harze mit einem Kohlenstoff-Grundgerüst; unter den natürlichen Harzen sind z. B. zu nennen: Cellulosederivate, Zucker, halbsynthetische Produkte, wie z. B. modifizierte Cellulose und Stärke, synthetische, durch Kondensation oder Polymerisation erhaltene Harze und Polymere, wie z. B. Phenolharze (Phenolformaldehydharze), Melaninharze, aber auch durch Polymerisation erhältliche Elastomere oder Duroplaste, wie z. B. Polyester, Polyether, Polyurethane, usw., sowie auch monomolekulare Stoffe, die unter den im vorliegenden Verfahren herrschenden Reaktionsbedingungen unter Harzbildung polymerisieren (wie z. B. Furfurylalkohol.)

[0015] Voraussetzung für die vorstehend genannten natürlichen oder synthetischen kohlenstoffhaltigen makromolekularen Verbindungen ist ihre Löslichkeit in einem Lösungsmittel (vorzugsweise Wasser, einem organischen Lösungsmittel, wie z. B. Ketonen, insbesondere Aceton, Alkoholen, Estern usw.), oder ihre Schmelzbarkeit unter den Verfahrensbedingungen.

[0016] Die nach Stufe (1a) erhaltene Mischung wird in Stufe (1b) mindestens noch einmal verkockt. Tränkung nach Stufe (1a) und das anschließende Verkoken nach Stufe (1b) sind beliebig oft wiederholbar, und werden in der Regel so lange wiederholt, bis das Kohlenstoffgerüst des Ausgangsmaterials die gewünschte Dichte aufweist; dabei bleibt die Grundstruktur erhalten.

[0017] Die nach Stufe (1b) erhaltene verkockte kohlenstoffhaltige Matrix kann in einer weiteren Stufe (1c) einer mechanischen Formgebung unterworfen werden. Das in Stufe (1) erhaltene Produkt oder der einer mechanischen Formgebung unterworfenen Formkörper (Rohformling) wird dann nach Stufe (2) oberhalb des Schmelzpunktes des Siliciums mit verflüssigtem Silicium infiltriert und dann nach einer bestimmten Zeitdauer, die für eine angemessene Infiltration (Porendurchdringung) in den Formkörper und eine teilweise Reaktion des Kohlenstoffes mit Si zu SiC ausreicht, unter weiterhin inerten Bedingungen unter im wesentlichen nicht oxidierenden Bedingungen auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0018] Der nach Stufe (2) erhaltene Formkörper wird dann auf übliche Weise einer mechanischen Nachbearbeitung zur endgültig gewünschten Form unterworfen.

[0019] Eine solche Nachbearbeitung kann sich z. B. nach dem beabsichtigten Einsatzzweck des Formkörpers richten, und wird normalerweise unter den dafür üblichen Verarbeitungsbedingungen (Oberflächenbehandlung), Polierung, spanabhebende Behandlung, Drehen, Tempern, Oberflächenbehandlung durch Beschichten, insbesondere wenn der Formkörper als Substrat, z. B. für gedruckte Schaltungen oder als Substrat für eine Herstellung von gedruckten Schaltungen unter Anwendung von Positiv- oder Negativ-Resists, verwendet werden soll, bearbeitet. Auch die endgültige Behandlung, z. B. Oberflächenbehandlung für ein Substrat zur Herstellung gedruckter Schaltungen unter Verwendung eines Photoresistverfahrens, wird vorzugsweise im Vakuum oder unter inerten Bedingungen und/oder unter den sonst dafür üblichen Bedingungen durchgeführt.

[0020] Neben den vorstehend genannten Verwendungsmöglichkeiten kommt für den keramischen Werkstoff aufgrund seiner einzigartigen und hervorragenden Eigenschaftskombination auch die Verwendung als tragender Werkstoff für Konstruktionsteile, insbesondere in stark kor-

rodierenden Umgebungen ausgesetzten Konstruktionen, die Verwendung als Bremscheiben, für Gleitlager, Dichtungsringe, Zylinderlaufflächen, Teile für Außenverkleidungen für Gebäude mit harten Bedingungen ausgesetzten Umgebungen, z. B. als Feuerfestausrüstung, als Unterbodenplatten für selbsttragende Karosserien, in Frage.

[0021] Aufgrund der speziellen Herstellungsbedingungen des erfindungsgemäßen keramischen Werkstoffes kann während der Herstellung auch eine Epitaxie-Erscheinung auftreten, was den keramischen Werkstoff außer z. B. zur Anwendung in Heizstäben (Infrarotstrahler), Hochtemperaturtransistoren und Überspannungsableitern auch die Eignung für Halbleiter und als Material für Leuchtdioden verleihen kann (Photo-Volta-Effekt).

[0022] Die Verfahrensstufe (1) wird unter im wesentlichen nicht oxidierenden Bedingungen durchgeführt, also insbesondere unter Sauerstoffausschluß, z. B. im Vakuum, unter einem geeigneten Inertgas, z. B. Stickstoff, Edelgasen und/oder einer Kombination davon.

[0023] Das Verfahren der Stufe (1) wird vorzugsweise in einem Zeitraum durchgeführt, der zu der entsprechenden Verkohlungs (Verkokung) führt, und, abhängig von den eingesetzten Ausgangsmaterialien, den üblichen Verkokungstemperaturen, gegebenenfalls unter Berücksichtigung der verwendeten Schutzgasatmosphäre, entspricht, üblicherweise liegt die Behandlungszeit der Stufe (1) im Bereich von 1 bis 100 Stunden, und vorzugsweise von 5 bis 80 Stunden, insbesondere im Bereich von 10 bis 50 Stunden.

[0024] Die nach den an die Stufe 1 anschließenden Gegebenenfallsmaßnahmen (Stufen (1a) und (1b)) werden insbesondere dann durchgeführt, wenn das verkockte Produkt noch mit einer zusätzlichen der natürlichen oder synthetischen makromolekularen Verbindung in verkohlter Form entsprechenden Struktur ausgestattet werden soll, z. B. in Form von Kohlefasern usw. Üblicherweise liegt die Verkokungszeit im gleichen Zeitraum wie die Verkokungszeit der Stufe (1), kann aber, insbesondere bei wiederholter Anwendung, auch wesentlich verkürzt sein. Die Art, Menge, Verkokungszeit und die Anzahl der Wiederholungen richtet sich dabei insbesondere nach den eingesetzten natürlichen oder synthetischen makromolekularen Verbindungen, und/oder den gewünschten Eigenschaften des Endproduktes; wenn man von fertigen oder halbfertigen Kohlefasern ausgeht, wie sie üblicherweise zur Verstärkung von Verbundkörpern, z. B. aus Naturfasern, verwendet werden, kann die Gesamtverkokungszeit wesentlich verkürzt werden; solche halbfertige oder fertige Kohlenstofffasern können auch in Stufe (1) als verkohlbarer Stoff eingesetzt werden.

[0025] Die Verfahrensstufe (2) wird vorzugsweise unter Sauerstoffausschluß und insbesondere unter Sauerstoffausschluß im Vakuum durchgeführt, oder gegebenenfalls unter nicht oxidierenden inerten Bedingungen, wobei auch hier vorzugsweise im Vakuum gearbeitet wird. Durch die Verwendung von Vakuum wird insbesondere auch eine Infiltration des geschmolzenen Siliciums in den verkohlten Körper gefördert; auf der anderen Seite kann man für eine ausreichende, gesteuerte oder möglichst vollständige Infiltration auch mit einem Überdruck an einem inerten Gas, z. B. einem Edelgas oder Stickstoff in nicht-oxidierender Atmosphäre in einem Autoklaven arbeiten.

[0026] Der nach Stufe (1) oder nach Stufe (1) in Kombination mit den Stufen (1a), (1b) und/oder (1c) ausgebildete Formkörper wird oberhalb des Schmelzpunktes des Siliciums unter inerten Bedingungen, d. h. im wesentlichen unter nicht-oxidierenden Bedingungen mit dem flüssigen Silicium infiltriert; die Infiltrationszeit richtet sich dabei insbesondere nach der Art des aus den vorhergehenden Stufen erhaltenen Formkörpers (Porengröße, Dichtigkeit, Struktur); üblicher-

weise wird zur Infiltration eine Zeitspanne durchgeführt, die eine weitgehende und vorzugsweise vollständige Durchdringung der Poren ermöglicht; die Zeit liegt, abhängig von dem aus dem vorhergehenden Verfahrensstufen erhaltenen Produkt, in der Regel zwischen 0,1 und 10 Stunden, insbesondere zwischen 1 und 3 Stunden, und in erster Linie zwischen 1 und 2 Stunden, wobei aber auch Abweichungen nach unten und oben möglich sind.

[0027] Die weitere mechanische Bearbeitung nach Stufe (3) erfolgt, wie bereits vorstehend erwähnt, unter üblichen Bedingungen, die sich insbesondere nach dem beabsichtigten Verwendungszweck richten.

[0028] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren bzw. unter Berücksichtigung des nach den Verfahrensbedingungen durchgeführten Verfahrens erhältlicher Werkstoff.

[0029] Dieser Werkstoff enthält nach den dafür üblichen Analysen (insbesondere unter Verwendung der Röntgenstrukturanalyse), die folgenden Bestandteile:

C + SiC 10 bis 70 Vol.-%

Rest auf 100% Silicium

wobei die Angaben 10 bis 70 Vol.-% C bzw. 10 bis 70 Vol.-% SiC sich darauf beziehen, daß die Menge der anderen der beiden Komponenten Si und C der Restmenge auf 10 bis 70% (im Bereich von 10 bis 70%) entspricht, und der Rest auf 100% freies Silicium ist.

[0030] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird überraschenderweise ein keramischer Werkstoff mit einer SiC-Struktur und einer Restkohlenstoff-Struktur erhalten, die weitgehend der Struktur der Ausgangsmaterialien (z. B. Holz oder, wenn als Ausgangsmaterial Holzfasern und dergleichen verwendet werden) entspricht.

[0031] Auf dieser Struktur beruhen auch die spezifischen Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen des erfindungsgemäßen keramischen Werkstoffs.

[0032] Erfindungsgemäß werden die guten Eigenschaften der SiC (SiSiC)-Keramik (das sind insbesondere Härte, Formstabilität, Oxidationsbeständigkeit, gute Gleitfähigkeit) und die von Kohlenstoff bzw. Kohlefasern (das sind insbesondere Zugfestigkeit, Zähigkeit) kombiniert. Der besondere Vorteil der Verwendung von zellulosehaltigen Ausgangsmaterialien ist es dabei, daß der Kohlenstoff und das SiC in der Keramik die einzigartige dreidimensionale verwendete, wabenartige Struktur der Ausgangsmaterialien beibehält.

Patentansprüche

1. Keramischer Werkstoff, enthaltend:
10: 70 Vol.-% C + SiC,
Rest Silicium auf 100 Vol.-%
2. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Werkstoffes mit den folgenden Verfahrensschritten:
 - (1) ein verkohlbarer Stoff wird unter nicht oxidierenden Bedingungen verkocht;
 - (2) der nach Stufe (1) ausgebildete Körper wird oberhalb des Schmelzpunktes des Siliciums mit Silicium infiltriert und auf Raumtemperatur abgekühlt;
 - (3) der nach Stufe (2) erhaltene Körper wird dann einer üblichen mechanischen Nachbearbeitung zur endgültigen Formgebung unterworfen.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zwischen den Stufen (1) und (2) die Stufen (1a) und (1b) enthält, wonach in Stufe (1a) das verkochte Produkt nach Stufe (1) mit einer natürlichen oder synthetischen makromolekularen Verbindung in 1a

danach die in Stufe (1b) die in Stufe (1a) erhaltene Mischung mindestens einer weiteren Verkockung unterworfen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach den Stufen 1(a) und (1b) die Stufe (1c) durchgeführt wird, wobei das nach den Stufen (1a) und (1b) erhaltene verkochte kohlenstoffhaltige Produkt mechanisch einer Formgebung unterworfen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als natürliche oder synthetische kohlenstoffhaltige makromolekulare Verbindungen in Stufe (1a) verwendet werden: lösliche oder schmelzbare synthetische Polymere und Harze mit einem Kohlenstoff-Grundgerüst, wie z. B. Cellulosederivate, Zucker, halbsynthetische Produkte, wie z. B. modifizierte Cellulose und Stärke, synthetische durch Kondensation oder Polymerisation erhaltene Harze und Polymere, wie z. B. Phenolharze, Melaminharze, aber auch durch Polymerisation erhältliche Elastomere oder Duroplaste, wie z. B. Polyester, Polyether, Polyurethane usw., sowie auch monomolekulare Stoffe, die unter den herrschenden Reaktionsbedingungen unter Harzbildung polymerisieren, wie z. B. Furfurylalkohol.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die in Stufe (1b) erhaltene verkochte kohlenstoffhaltige Matrix vorzugsweise mindestens noch einmal, und insbesondere noch mindestens 2- bis 6-mal, oder auch öfter, verkocht wird.

7. Keramischer Werkstoff nach Anspruch 1, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6.

8. Der nach einem der Ansprüche 2 bis 6 erhältliche keramische Formkörper.

9. Verwendung eines keramischen Formkörpers nach Anspruch 1 oder einem nach den Ansprüchen 2 bis 6 erhältlichen keramischen Werkstoffes für tragende Werkstoffe für Konstruktionsteile, insbesondere in stark korrodierenden Umgebungen, zur Verwendung als Bremscheiben, für Gleitlager, Dichtungsringe, Zylinderlaufflächen, Teile für Außenverkleidungen für Gebäude mit harten Bedingungen ausgesetzten Umgebungen, als Unterbodenplatten für selbsttragende Karosserien, und aufgrund von Epitaxie-Erscheinungen auch für Heizstäbe, Hochtemperaturtransistoren und Überspannungsableiter, sowie für Halbleiter und als Material für Leuchtdioden.